

G 4950	25.9.64. FARB
INSECTICIDAL AND NEMATOCIDAL S-CHLOROMETHYL-THIOCARBONATES.	
<p>Bel. 669,953, clg. 25.9.64 (Germ.) as F 44062 Pub. 17.1.66 Farbenfab. Bayer.</p> <p>NEW</p> <p>(A) S-chloromethyl thiocarbonates of the general formula (I) :-</p> $\begin{array}{c} \text{Y} \\ \\ \text{R} - \text{X} - \text{C} - \text{S} - \text{CH}_2\text{Cl} \quad (\text{I}) :- \end{array}$ <p>where X and Y = O or S; R = straight or branched chain alkyl of 1-6 C.</p> <p>(B) Compns. contg. (I) as active ingredient.</p> <p>USES</p> <p>Insecticidal and nematocidal agents of low toxicity</p>	<p>to warm blooded animals and low phytotoxicity. Active against aphids, bugs, beetles, flies, gnats, midges, leaf, stem, and root-nematodes and cyst forming nematodes.</p> <p>PREPARATION</p> $\begin{array}{c} \text{Y} \\ \\ \text{R} - \text{X} - \text{C} - \text{S} - \text{M} \end{array} + \text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{Br} \xrightarrow[\text{solvent}]{\text{Alcoholic}} (\text{I})$ <p>(II)</p> <p>where M is a salifying base preferably K, Na, or NH₄.</p> <p>COMPOSITION</p> <p>In the usual solid and liquid forms which may be dild. with water. Aerosol forms. The concn. of (I) is 0.1-95% and preferably 0.5-90%.</p> <p>Cont'd.....</p>
<p>ACTIVITY</p> <p>Drosophila melanogaster was 100% exterminated with concns. of 0.004% (I; R = C₂H₅, X=Y=S) (III), and with 0.02% (I; R = C₄H₉, X = O, Y = S). Meloidogynae nematodes were 100% killed by (I; R = C₂H₅, X=Y=O) at 50 ppm.</p> <p>EXAMPLE</p> <p>To a soln. of 1 mole (II; R = C₂H₅, X=Y=S, M =K) in 500 ml. MeOH was added dropwise at 0° 300 g. ClCH₂Br in 100 ml. MeOH. After 5 hrs. at 0° and 10 hrs. at 0-15° the mixt. was poured onto ice and the organic phase distd. giving 67 g. (III), b., 115-8°, n_D²⁰ 1.6520.</p>	<p>C 4950</p>



AUSLEGESCHRIFT

1 222 045

Nummer: 1 222 045
Aktenzeichen: F 44062 IV b/12 o
Anmeldetag: 25. September 1964
Auslegetag: 4. August 1966

1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein chemisch eigenartiges Verfahren zur Herstellung von neuen Thiokohlensäure-S-chlormethylestern, welche insektizide und nematizide Eigenschaften aufweisen.

Es ist bereits bekanntgeworden, daß man durch Umsetzen von Alkylbromiden mit Thiokohlensäure-O-estern Kohlensäure-O-alkyl-S-alkylester erhält (Houben—Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. IX, 1955, S. 816 und 817).

Weiterhin ist bereits bekanntgeworden, daß Chlorbrommethan bei mäßig erhöhten Temperaturen mit O,O-dialkylthionothiophosphorsäuren Salzen, vorzugsweise Alkali- oder Ammoniumsalzen, zu den entsprechenden chlormethylierten O,O-Dialkylthionothiophosphorsäureestern umgesetzt werden kann. Es entstehen bei dieser Reaktion unter Austausch des Bromatoms im Chlorbrommethan die genannten Verbindungen. Das Chloratom im Chlorbrommethan reagiert nicht (vgl. deutsche Patentschrift 1 015 794).

Versucht man nun, dieses Verfahren auf die entsprechenden Dithiocarbonsäurederivate zu übertragen, so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf. Es gelingt in letztgenanntem Fall nicht, das Bromatom selektiv gegen den Dithiocarbonsäurerest auszu-

Verfahren zur Herstellung von
S-Chlormethyl-thiokohlensäure-alkylestern

Anmelder:

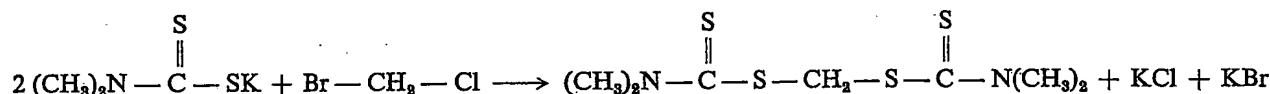
Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen

Als Erfinder benannt:

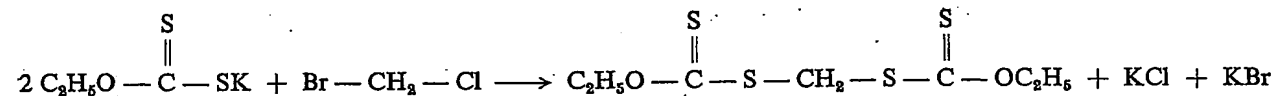
Dr. Wilhelm Sirrenberg, Sprockhövel (Westf.) --

2

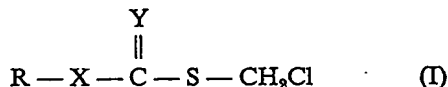
tauschen; selbst bei tiefen Temperaturen findet stets auch ein Ersatz des Chlors statt. So reagiert beispielsweise N,N-dimethylthionthiolcarbaminsäures Kalium mit Chlorbrommethan im Sinne folgender Gleichung unter Bildung von Methylen-bis-(N,N-dimethylthionthiolcarbaminsäure):



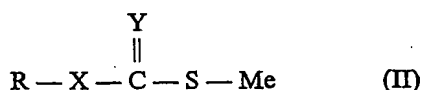
Auch bei der Umsetzung von Alkalixanthogenaten mit Chlorbrommethan entstehen die entsprechenden Methylen-bis-Verbindungen:



Es wurde gefunden, daß man die neuen Thiokohlensäure-S-chlormethylester der Formel



in welcher X und Y für Sauerstoff oder Schwefel stehen und R für Alkyl steht, erhält, wenn man Salze der Thiokohlensäureester der Formel

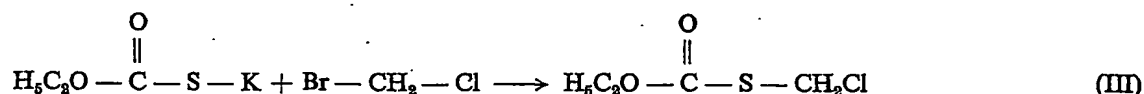


in welcher X, Y und R die oben angegebene Bedeutung haben und Me für ein Äquivalent einer salzbildenden Base steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels mit Chlorbrommethan bei Temperaturen zwischen -40 und +25°C, vorzugsweise zwischen 0 und +5°C umsetzt.

Es ist als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen, daß bei den angegebenen tiefen Temperaturen bereits ein Austausch des Bromatoms im Chlorbrommethan gegen den Thiokohlensäureesterrest erfolgt; dem gegenüber ist es bekannt (vgl. deutsche Patentschrift 1 015 794), daß die Umsetzung von O,O-dialkylthiophosphorsäuren Salzen mit Chlor-

brommethan zu den entsprechenden Chlormethylverbindungen der O,O-Alkylthiophosphorsäure nur durch vielstündiges Erhitzen der Reaktionskomponenten auf höhere Temperaturen gelingt.

Geht man bei der Umsetzung von dem Kaliumsalz des Thiokohlensäure-O-äthylesters aus, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die zu verwendenden Ausgangsstoffe sind durch die obengenannte Formel (II) eindeutig charakterisiert. Darin steht R vorzugsweise für gerade und verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl und Hexyl, Me steht vorzugsweise für Alkalimetalle, wie Kalium, Natrium und für Ammonium.

Die Umsetzung kann in Gegenwart organischer Lösungsmittel durchgeführt werden. Hierzu eignen sich besonders niedermolekulare aliphatische Alkohole wie Methanol, Äthanol und Isopropanol.

Bei der Durchführung des Verfahrens setzt man vorzugsweise etwa äquimolare Mengen der Reaktionspartner ein. Im übrigen verfährt man in der üblichen Weise. Die Aufarbeitung wird nach an sich bekannten Verfahren vorgenommen.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Stoffe weisen bei geringer Warmblüttoxizität und Phytotoxizität starke insektizide und nematizide Eigenschaften auf. Sie können deshalb mit gutem Erfolg zur Bekämpfung von schädlichen saugenden und beißenden Insekten, wie Blattläuse, Wanzen, Käfer, Dipteren, wie Fliegen und Mücken, verwendet werden sowie auch zur Bekämpfung von Nematoden, wie Blattnematoden, Stengelnematoden, Wurzelgallennematoden und zystenbildenden Nematoden.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen, Auswertungszeiten und Abtötungsgrad gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

Pflanzenschädigende Insekten			
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad nach 24 Stunden	
$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_2\text{Cl}$	0,2	100	25
$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_2\text{Cl}$	0,2	0	30
$\text{H}_5\text{C}_2\text{S}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_2\text{Cl}$	0,004	100	35
$\text{nH}_5\text{C}_4\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_2\text{Cl}$	0,02	100	40

Beispiel A

Drosophilatest

Lösungsmittel ... 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, das die angegebene Menge Emulgator enthält, und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

1 cm³ der Wirkstoffzubereitung wird auf eine Filterpapierscheibe mit 7 cm Durchmesser aufpipettiert. Man legt sie naß auf ein Glas, in dem sich 50 Taufliegen (*Drosophila melanogaster*) befinden, und bedeckt sie mit einer Glasplatte.

Nach den angegebenen Zeiten bestimmt man die Abtötung in Prozent. Dabei bedeutet 100%, daß alle Fliegen abgetötet wurden, 0%, bedeutet, daß keine Fliegen getötet wurden.

Beispiel B

Grenzkonzentrationstest

Testnematode *Meloidogyne spec.*

Lösungsmittel 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt, der mit den Testnematoden stark verseucht ist. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffmenge pro Volumeinheit Boden, welche in ppm angegeben wird. Man füllt den Boden in Töpfe, sät Salat ein und hält die Töpfe bei einer Gewächshaustemperatur von 27°C. Nach 4 Wochen werden die Salatwurzeln auf Nematodenbefall untersucht und der Wirkungsgrad des Wirkstoffs in Prozent

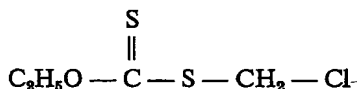
bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100%, wenn der Befall vollständig vermieden ist, er ist 0%, wenn der Befall genauso hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen in unbehandeltem, aber in gleicher Weise verseuchtem Boden.

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

Grenzkonzentrationstest

Wirkstoff	Wirkungsgrad in % bei Aufwandmengen von		
	50 ppm	40 ppm	20 ppm
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{O} - \text{C} - \text{S} - \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	100	90	0

Beispiel 1

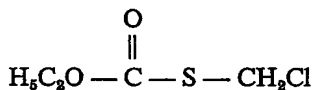


Zu einer auf 0 bis +5°C abgekühlten Lösung von 1,5 kg Chlorbrommethan in 500 ccm Methanol fügt man im Verlaufe von 2 bis 4 Stunden in kleinen Portionen unter Rühren 800 g Kaliumxanthogenat und rührt das Reaktionsgemisch anschließend noch weitere 4 bis 5 Stunden. Danach werden die ausgefallenen Salze abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Aus dem Filtrat verdampft man das Lösungsmittel im Vakuum bei einer Innentemperatur von 25 bis 30°C. Der hinterbleibende Rückstand wird in kleinen Anteilen unter stark vermindertem Druck destilliert. Man erhält als Destillat 534 g (63% der Theorie) O-Äthyl-S-chlormethylxanthogensäureester vom Siedepunkt 46°C/0,01 Torr und dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5629$.

Beispiel 2

Eine Lösung von 1,5 kg Chlorbrommethan in 500 ccm Methanol wird zunächst mit 5 g Natriumjodid (als Katalysator) und anschließend unter kräftigem Rühren bei 0 bis 5°C innerhalb von 2 Stunden mit 800 g Kaliumxanthogenat versetzt. Anschließend rührt man das Reaktionsgemisch noch mehrere Stunden nach, saugt die ausgeschiedenen Salze ab und arbeitet die Mischung, wie im Beispiel 1 beschrieben, auf. Es werden 543 g (64% der Theorie) O-Äthyl-S-chlormethylxanthogensäureester vom Siedepunkt 48°C/0,01 Torr und dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5630$ erhalten.

Beispiel 3

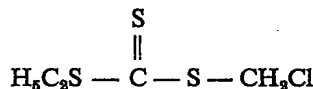


Zu 288 g (2 Mol) o-äthylthiolkohlsäurem Kalium gibt man 1 l Methanol und tropft bei 0°C 750 g

Chlorbrommethan hinzu. Der Ansatz wird 2 bis 4 Stunden bei 0°C und weitere 7 bis 9 Stunden bei 20°C gerührt. Danach werden die Salze abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird destilliert. Man erhält 212 g (71,5% der Theorie) Produkt. K_p_{12} 64°C, $n_D^{20} = 1,4843$.

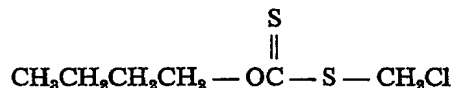
Der Ansatz kann auch wie folgt aufgearbeitet werden: Das kalte Reaktionsprodukt wird in viel Wasser gegossen und die ausgeschiedene organische Phase abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Danach wird das Trockenmittel abfiltriert und das Filtrat durch Destillation eingengt. Im Vorlauf gewinnt man das nicht umgesetzte Chlorbrommethan zurück. Der Rückstand wird durch Vakuumdestillation aufgearbeitet.

Beispiel 4



1 Mol Kaliumsalz des Trithiokohlensäurehalbesters wird in 1/2 l Methanol gelöst. Bei 0°C tropft man eine Lösung von 300 g Chlorbrommethan und 100 ml Methanol hinzu. Man rührt 5 Stunden bei 0°C und weitere 10 Stunden bei 0 bis 15°C. Anschließend wird der Ansatz in viel Wasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chlorbrommethans wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält 67 g (36% der Theorie) des Trithiokohlensäure-S-äthyl-S'-chlormethylesters vom Siedepunkt K_p_{12} 115 bis 118°C, $n_D^{20} = 1,6520$.

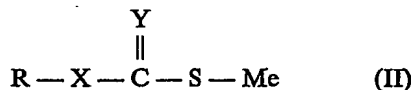
Beispiel 5



Die Darstellung erfolgt, wie im Beispiel 3 beschrieben. Aus 1 Mol Kaliumsalz des O-n-Butyldithiokohlensäurehalbesters und 300 g Chlorbrommethan erhält man 57 g (28,5% der Theorie) des Dithiokohlensäure-O-n-butyl-S-chlormethylesters. K_p_{108} 108°C, $n_D^{20} = 1,5431$.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von S-Chlormethylthiokohlensäure-alkylestern, dadurch gekennzeichnet, daß man Salze der Thiokohlensäureester der Formel



in welcher X und Y für Sauerstoff oder Schwefel stehen, R für Alkyl steht und Me für ein Äquivalent einer salzbildenden Base steht, in Gegenwart eines Lösungsmittels mit Chlorbrommethan bei Temperaturen zwischen -40 und +25°C umsetzt.